



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: 0 302 424  
A1

(2)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88112409.3

(51) Int. Cl.4: C08F 10/00 , C08F 4/60

(22) Anmeldetag: 30.07.88

(30) Priorität: 06.08.87 DE 3726067

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.02.89 Patentblatt 89/06

(44) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Winter, Andreas, Dr.  
Gundelhardtstrasse 2  
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)  
Erfinder: Spaleck, Walter, Dr.  
Sulzbacher Strasse 63  
D-6237 Liederbach(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinpolymeren.

(57) Bei Ziegler-Katalysatoren auf Basis eines Metallocens als Übergangsmetallkomponente und eines Aluminoxans als Aktivator führt eine Voraktivierung des Metallocens mit dem Aluminoxan zu einer beachtlichen Steigerung der Aktivität des Katalysatorsystems. Weiterhin erhält man mit einem solchen Katalysatorsystem 1-Olefinpolymere hoher Isotaktizität mit kompakten kugelförmigen Teilchen, sehr enger Korngrößenverteilung und hoher Schüttdichte.

EP 0 302 424 A1

## Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinpolymeren

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinpolymeren mit hoher Isotaktizität und vorteilhafter Korngrößenverteilung.

Für die Herstellung von Polyolefin mit hoher Isotaktizität werden in neuerer Zeit Trägerkatalysatoren eingesetzt, bei welchen Übergangsmetallverbindungen zusammen mit geeigneten Elektronendonatoren auf Trägern, beispielsweise Magnesiumchlorid, aufgebracht sind. Als Aktivatoren werden in der Polymerisationsreaktion Aluminiumalkyle und als Stereoregulatoren Donatoren wie Benzoësäureethylester oder  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OR})_2$  zur Vergiftung nicht stereospezifischer Zentren verwendet.

Da diese Katalysatoren überwiegend aus  $\text{MgCl}_2$  bestehen, werden in den damit hergestellten Polymeren relativ hohe Chlorgehalte von 30 - 300 ppm gefunden, sofern diese Rückstände nicht durch eine spezielle Nachbehandlung entfernt werden.

Bekannt sind auch lösliche Ziegler-Katalysatoren auf Basis von Bis(cyclopentadienyl)zirkon-alkyl bzw. -halogenid in Kombination mit oligomeren Aluminoxanen. Mit diesen Katalysatoren können Ethylen und Propylen mit mäßiger Aktivität polymerisiert werden, man erhält jedoch kein isotaktisches Polypropylen.

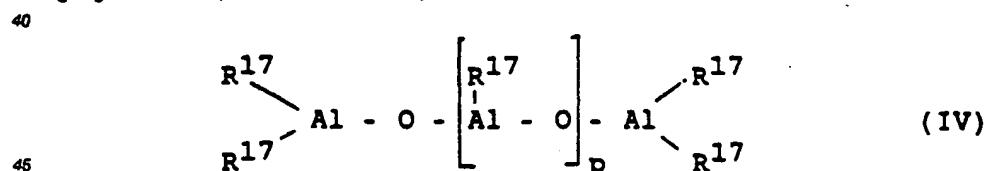
Weiterhin ist von dem Katalysatorsystem Bis(cyclopentadienyl)titan-diphenyl/Methylaluminoxan bekannt, daß es Propylen in Stereoblockpolymere, d.h. Polypropylen mit relativ langen isotaktischen Sequenzen, umzuwandeln vermag (vgl. US-PS 4 522 982). Wesentliche Nachteile dieses Katalysatorsystems sind die großtechnisch irrelevanten Temperaturen für die Polymerisation (0° bis -60°C) und die unbefriedigende Katalysatoraktivität.

Schließlich gelingt es mit Hilfe einer stereorigiden und chiralen Zirkonverbindung zusammen mit einem Aluminoxan, in einer Suspensionspolymerisation isotaktisches Polypropylen herzustellen (vgl. EP-A 185918 = US Ser. No 801,683). Das Polymer besitzt eine enge Molmassenverteilung, was für bestimmte Anwendungsgebiete, beispielsweise für den Hochleistungsspritzguß, von Vorteil ist. Gleichzeitig besitzt das Katalysatorsystem eine Reihe von Mängeln. Wegen der geringen Aktivität ist eine aufwendige Reinigung des Polymers erforderlich, um die großen Restmengen an Katalysator zu entfernen. Die Schüttdichte des Polymers ist zu gering, die Kornmorphologie und die Korngrößenverteilung unbefriedigend. Außerdem wird die Polymerisation in Toluol durchgeführt, welches sehr aufwendig gereinigt und von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit werden muß.

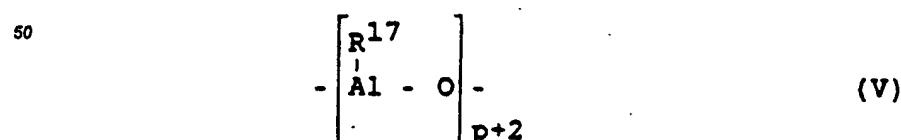
Es bestand die Aufgabe, einen Katalysator zu finden, welcher die Nachteile der bekannten Katalysatoren nicht besitzt.

Es wurde gefunden, daß eine Voraktivierung des Metallocens mit einem Aluminoxan eine beachtliche Steigerung der Aktivität des Katalysatorsystems und eine Verbesserung der Kornmorphologie des Polymeren bewirkt.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines 1-Olefinpolymers durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 28 C-Atomen ist oder Copolymerisation dieser Olefine mit Ethylen bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, bei einem Druck von 0,5 bis 60 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallverbindung und einem Aluminoxan als Aktivator besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, dessen Übergangsmetallkomponente vor der Polymerisation mit einem Aluminoxan der Formel IV



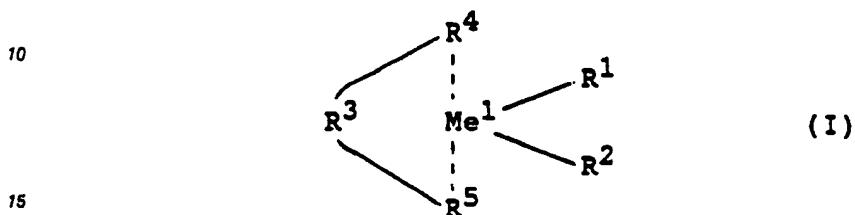
für den linearen Typ und/oder der Formel V



für den cyclischen Typ ist, wobei in den Formeln IV und V R<sup>17</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe bedeutet und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, bei einer Temperatur von -78 bis 100 °C 5 Minuten bis 60 Stunden voraktiviert wurde, und wobei der Aktivator ebenfalls ein Aluminoxan der Formeln IV und/oder V ist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können verschiedene Metallocen-Katalysatoren eingesetzt werden.

Zur Herstellung von hochisotaktischen Poly-1-olefinen werden stereorigide, chirale Metallocene verwendet. Diese Metallocene sind solche der Formmel I:



In dieser Formel ist

Me¹ ein Metall der Gruppe IV b oder V b des Periodensystems der Elemente, also Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, vorzugsweise Titan, Zirkon, insbesondere Zirkon. R¹ und R² sind gleich oder verschieden und bedeuten eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

R³ ist ein linearer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder ein cyclischer C<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffrest; diese Kohlenwasserstoffreste können mindestens ein Heteroatom als Brückeneinheit in der Kette enthalten. Die Brücke R³ kann auch nur aus Heteroatomen aufgebaut sein.

Beispiele für eingliedrige Brückeneinheiten sind -(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>2</sub>-, -O-, -S-, -SO-, -Se-, -SeO-, -NR<sup>6</sup>-, -PR<sup>6</sup>-, -AsR<sup>6</sup>-, -BR<sup>6</sup>-, -AIR<sup>6</sup>-, -SiR<sub>2</sub><sup>6</sup>-, -GeR<sub>2</sub><sup>6</sup>-, wobei R<sup>6</sup> ein Wasserstoffatom, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor ist. Bevorzugt sind -CR<sub>2</sub><sup>6</sup>- und Silizium und Schwefel enthaltende Brückeneinheiten.

Beispiele für zweigliedrige Brückeneinheiten sind -(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>2</sub>-, -SS-, -SeSe-, -SiR<sub>2</sub><sup>6</sup>SiR<sub>2</sub><sup>6</sup>- und -SiR<sub>2</sub><sup>6</sup>CF<sub>2</sub><sup>6</sup>-.

Beispiele für mehrgliedrige Brückeneinheiten sind -(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>3</sub>-, -(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>4</sub>-, -SiR<sub>2</sub><sup>6</sup>OSiR<sub>2</sub><sup>6</sup>-, -SiR<sub>2</sub><sup>6</sup>(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>n</sub>SiR<sub>2</sub><sup>6</sup>-, -SiR<sub>2</sub><sup>6</sup>(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>n</sub>S-, -S(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>n</sub>S-, -S(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>n</sub>, -NR<sup>6</sup>(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>n</sub>NR-, -NR<sup>6</sup>(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>n</sub>-, -PR<sup>6</sup>(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>n</sub>PR<sup>6</sup>-, -PR<sup>6</sup>(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>n</sub>-, mit n = 1 oder 2, -AIR<sup>6</sup>OAIR<sup>6</sup>-, wobei R<sup>6</sup> die vorstehend genannte Bedeutung hat. Bevorzugt sind -(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>2</sub>-, -(CR<sub>2</sub><sup>6</sup>)<sub>3</sub>- und Silizium und Schwefel enthaltende Brückeneinheiten.

R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich. Sie sind ein- oder mehrkernige Kohlenwasserstoffreste, welche zusammen mit dem Zentralatom eine Sandwichstruktur bilden können. Beispiele für derartige Reste sind die Indenyl-, Tetrahydroindenyl oder Cyclopentadienylgruppe und Heteroaromatengliedern. Besonders bevorzugte Metallocene sind Bisindenylzirkondichloride.

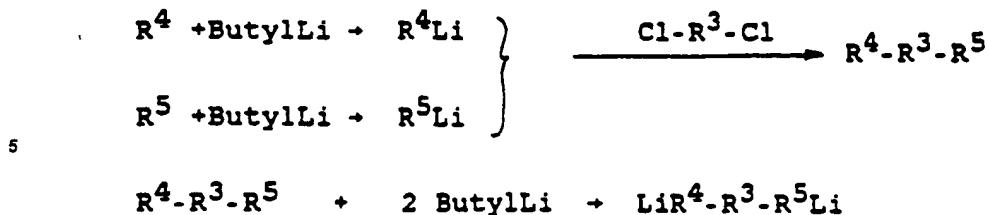
Die optisch aktiven Metallocene werden als Racemat eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine D- oder L-Form. Mit diesen reinen Stereoisomeren Formen ist optisch aktives Polymeres herstellbar. Abgetrennt werden muß jedoch die meso-Form der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen Spiegelsymmetrie am Zentralmetall nicht mehr chiral ist.

Die Trennung der Stereoisomeren ist im Prinzip bekannt (H.H. Brintzinger et al. Journal of Organometallic Chemistry, 232 (1982) 233 und 328 (1987) 87).

Die vorstehend beschriebenen stereorigiden, chiralen Metallocene können nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:

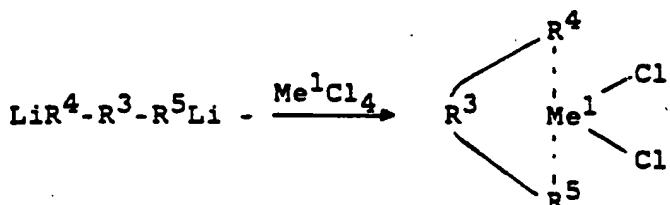
50

55



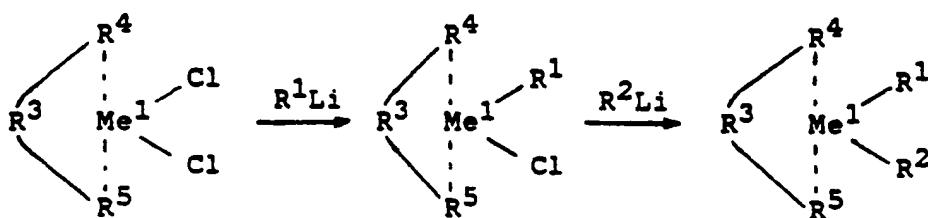
10

15



20

25



Zur erfindungsgemäßen Polymerisation von 1-Olefin zu Stereoblockpolymeren wird ein Metallocen der  
30 Formel II eingesetzt:

35



In dieser Formel hat  $\text{Me}^1$  die obengenannte Bedeutung.

40  $R^7$  und  $R^8$  sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Halogenatom, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>- bis C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkylaryl oder C<sub>8</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkenylaryl.

45  $R^9$  und  $R^{10}$  sind gleich oder verschieden und bedeuten einen substituierten Cyclopentadienylrest, wobei dieser Rest ein oder mehrere Chiralitätszentren enthält und durch Umsetzung von Alkalicyclopentadienid mit einem Sulfonsäureester eines chiralen Alkohols entstanden ist.

50 In Formel II ist  $\text{Me}^1$  vorzugsweise Zirkon und  $R^7$  und  $R^8$  bedeuten vorzugsweise ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, insbesondere ein Chloratom.  $R^9$  und  $R^{10}$  sind durch Umsetzung eines Alkalicyclopentadienids, vorzugsweise Natriumcyclopentadienids, und einem Sulfonsäureester beispielweise eines der folgenden chiralen Alkohole entstanden:

Thujylalkohol; Neothujylalkohol; cis-, trans-Sabinol; 2,5-Dimethyl-4-vinyl-2,5-hexadien-1-ol; Lavandulol;

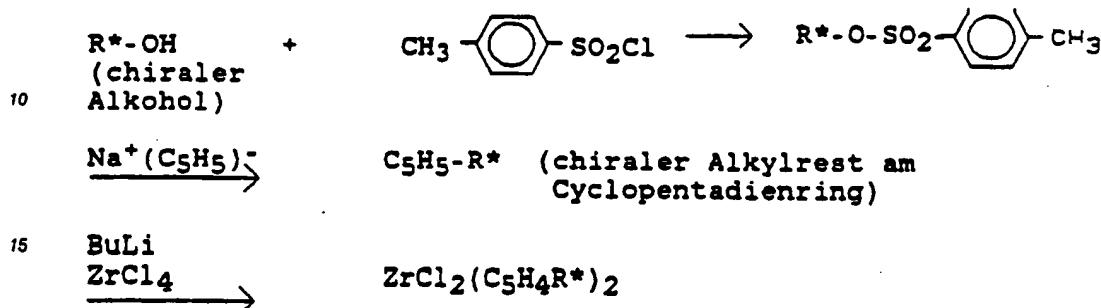
55 Isopulegol; Neoisopulegol; cis-, trans-Pulegol; Isomenthol; Neomenthol; Neoisomenthol; Menthol; cis-, trans- $\Delta^1(7)$ -p-Menthanol-(2); cis-, trans- $\Delta^1(7)8$ -p-Menthadienol-(2); Dihydrocarveol; Neodihydrocarveol; Isodihydrocarveol; Neoisodihydrocarveol; Carvomenthol; Neoisocaryomenthol; Isocarvomenthol; Neocarvomenthol; Perilla-Alkohol; Phellandrol; Butanol-(2); Cycloisolongifolol; Isolongifolol; 2-Methylbutanol; Octanol-(2); Pentanol-(2); Phenylethanol; Hydroxycitronellal; Hydroxycitronellol; cis-, trans-Myrtenol; 2,6-Dimethylocten-

(3)-diol-(2,8); 2,6-Dimethylocten-(1)-diol-(3,8); Dihydrocitronellol; Citronellol; 2,6-Dimethyloctadien-(2,7)-ol-(4); 2,6-Dimethyloctadien-(1,7)-ol-(3);  $\Delta^{1,8}$ -p-Menthadienol-(9);  $\Delta^1$ -p-Menthanol-(9); cis-, trans-Soberrol; cis-m-Menthanol-(5),  $\Delta^{4,10}$ -Carenol-(5);  $\Delta^3$ -Carenol-(2); Caranol-(3); Isocaranol-(3); Neocaranol-(3); Neoisocaranol-(3);  $\alpha,\beta$ -Fenchol; Borneol; Isoborneol; cis-, trans-Myrtanol; Neoverbanol; Neoisoverbanol; cis-, trans-Chry-

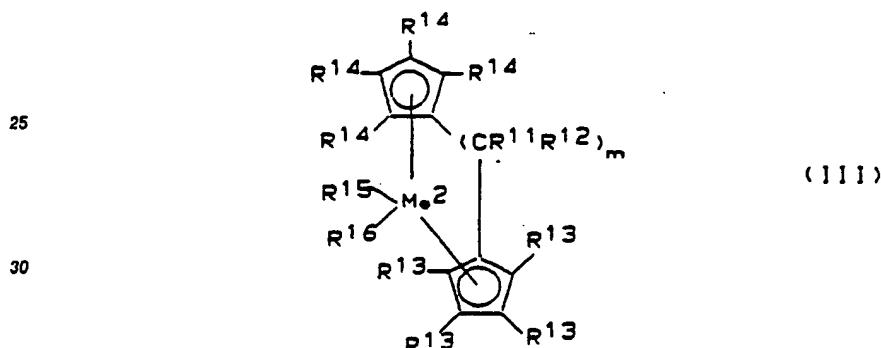
santhenol; cis-, trans-Verbenol; Isoverbanol; cis-, trans-Pinocarveol; Pinocampheol; Neopinocampheol; Isopinocampheol; Neoisopinocampheol; Methylnopinal.

Von diesen chiralen Alkoholen werden die cyclischen bevorzugt eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Neomenthol. Somit ist die besonders bevorzugt verwendete Metallocenverbindung Bis-neomenthylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid.

Die Herstellung dieser Verbindungen kann beispielsweise auf folgende Weise erfolgen.



20 Ferner sind für die Herstellung von Stereoblockpolymeren Metallocene der Formel III



35 geeignet. In dieser Formel ist  $\text{M}^{\text{II}}$  ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Titan und Zirkon.

R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>- bis C<sub>40</sub>-Aralkyl, vorzugsweise Phenyl, Ethyl, Methyl, insbesondere Methyl.

40 R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, vorzugsweise ein Wasserstoffatom.

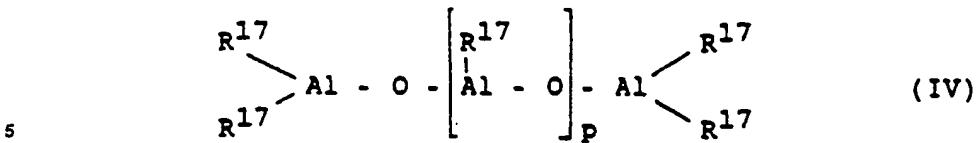
R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> sind ebenfalls gleich oder verschieden und bedeuten ein Halogenatom wie Chlor, Brom oder Jod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>- bis C<sub>40</sub>-Arylalkyl oder C<sub>8</sub>- bis C<sub>40</sub>-Arylalkenyl, vorzugsweise Methyl oder Chlor, insbesondere Chlor.

45 m ist eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 2.

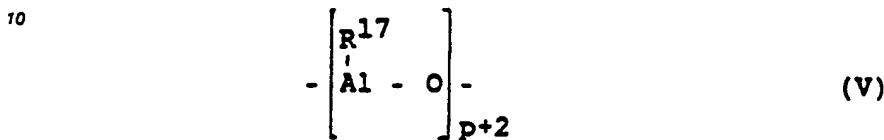
Die besonders bevorzugt eingesetzte Metallocenverbindung ist Tetramethylethylen-bis-(cyclopentadienyl)-titandichlorid. Dieser Typ Verbindung kann beispielsweise hergestellt werden durch reduktive Kupplung von 6,6-Dimethylfulven mit Natriumamalgam, Natriumanthracenid oder Magnesiummetall/CCl<sub>4</sub> als Reduktionsmittel mit nachfolgender Umsetzung der anionischen

50 Tetramethyldicyclopentadienylethan-Verbindung mit TiCl<sub>4</sub> oder ZrCl<sub>4</sub>.

Vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion wird das Metallocen mit einem Aluminoxan voraktiviert. Dieses Aluminoxan ist eine Verbindung der Formel IV



für den linearen Typ und/oder der Formel V



15

für den cyclischen Typ. In diesen Formeln bedeuten  $R^{17}$  eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Isobutyl, insbesondere Methyl, und  $p$  eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 15 bis 30.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden.

20 Bei einem der Verfahren wird fein gepulvertes Kupfersulfatpentahydrat in Toluol aufgeschämmmt und in einem Glaskolben unter Inertgas bei etwa -20 °C mit soviel Aluminiumtrialkyl versetzt, daß für je 4 Al-Atome etwa 1 mol CuSO<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O zur Verfügung steht. Nach langsamer Hydrolyse unter Alkan-Abspaltung wird die Reaktionsmischung 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur belassen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, damit die Temperatur nicht über 30 °C ansteigt. Anschließend wird das im Toluol gelöste Aluminoxan von dem Kupfersulfat abfiltriert und das Toluol unter Vakuum abdestilliert. Es wird angenommen, daß bei diesem Herstellungsverfahren die niedermolekularen Aluminoxane unter Abspaltung von Aluminiumtrialkyl zu höheren Oligomeren kondensieren.

25 Weiterhin erhält man Aluminoxane, wenn man bei einer Temperatur von -20 bis 100 °C in einem inerten aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel, vorzugsweise Heptan oder Toluol, gelöstes Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, mit kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen, vorzugsweise Aluminiumsulfat, zur Reaktion bringt. Dabei beträgt das Volumenverhältnis zwischen Lösungsmittel und dem verwendeten Aluminiumalkyl 1:1 bis 50:1 - vorzugsweise 5:1 - und die Reaktionszeit, die durch Abspaltung des Alkan kontrolliert werden kann, 1 bis 200 Stunden - vorzugsweise 10 bis 40 Stunden.

30 Von den kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen werden insbesondere jene verwendet, die einen hohen Gehalt an Kristallwasser aufweisen. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat-Hydrat, vor allem die Verbindungen Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>•18H<sub>2</sub>O und Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>•16H<sub>2</sub>O mit dem besonders hohen Kristallwassergehalt von 16 bzw. 18 mol H<sub>2</sub>O/mol Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

35 Die Voraktivierung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff.

40 Bevorzugt wird Toluol verwendet.

45 Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10<sup>-4</sup> - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 100 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60, insbesondere 10 bis 20 Minuten.

50 Eine deutlich längere Voraktivierung ist möglich, sie wirkt sich normalerweise jedoch weder aktivitätssteigernd noch aktivitätsmindernd aus, kann jedoch zu Lagerzwecken durchaus sinnvoll sein.

55 Die Voraktivierung wird bei einer Temperatur von -78 bis 100 °C, vorzugsweise 0 bis 70 °C durchgeführt.

Die Voraktivierung kann sowohl unter Ausschluß von Licht, als auch bei Lichteinstrahlung erfolgen, da die in der Regel lichtempfindlichen Metallocene durch das Aluminoxan stabilisiert werden. Bevorzugt ist trotzdem, besonders bei längeren Voraktivierungszeiten und bei besonders empfindlichen heteroatomsubstituierten Metallocenen direkte Lichteinstrahlung auszuschließen.

55 Die zweite Komponente des erfundungsgemäß zu verwendenden Katalysators ist ein Aluminoxan der Formeln IV und/oder V. Vorzugsweise wird das gleiche Aluminoxan zur Voraktivierung und zur Polymerisation verwendet.

Der erfundungsgemäß zu verwendende Katalysator wird zur Polymerisation von 1-Olefinen der Formel

R-CH=CH<sub>2</sub>, in der R einen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere einem C-Atom bedeutet, eingesetzt, beispielsweise Propylen, Buten-(1), Hexen-(1), 4-Methylpenten-(1), Octen-(1). Besonders bevorzugt ist Propylen. Ferner wird der Katalysator auch zur Copolymerisation dieser Olefine untereinander und mit Ethylen eingesetzt, wobei mehr als 50 Gew.-% Ethylen einpolymerisiert werden können.

Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von -60 bis 200, vorzugsweise -20 bis 120, insbesondere -20 bis 80 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 60 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 60 bar.

10 Dabei wird die Metallocenverbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-7</sup>, vorzugsweise 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-6</sup> mol Übergangsmetall pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-1</sup> mol, vorzugsweise 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-2</sup> mol pro dm<sup>3</sup> Lösemittel bzw. pro dm<sup>3</sup> Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

15 Es ist vorteilhaft, das Aluminoxan vor Zugabe des Metallocens in das Polymerisationssystem erst einige Minuten zusammen mit der Polymerisationsflüssigphase zu röhren. Die Rührzeit beträgt vorzugsweise 10 bis 30 Minuten. Es kann jedoch ohne größere Einbußen auch kürzere Zeit gerührt werden, eine längere Rührzeit hat auf das Ergebnis der Polymerisation keine nennenswerte Wirkung.

Die Polymerisation wird in einem für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchlichen inerten Lösemittel durchgeführt, beispielsweise in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt. Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktion, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden ist, benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird das zu polymerisierende Monomere als Lösemittel oder Suspensionsmittel eingesetzt. Die Molmasse des Polymerisats kann in bekannter Weise geregelt werden; vorzugsweise wird dazu Wasserstoff verwendet. Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können Polymerpulver hergestellt werden, die aus kompakten kugelförmigen Teilchen mit einer sehr engen Korngrößenverteilung und einer hohen Schüttdichte bestehen. Das Polymerpulver zeichnet sich durch eine sehr gute Rieselfähigkeit aus.

Durch die erfindungsgemäße Voraktivierung des Metallocens durch das stark lewisacide Aluminoxan wird das Metallocen nicht reduziert und dadurch irreversibel deaktiviert, sondern im Gegenteil stabilisiert. Auch die bekannte Lichtempfindlichkeit der Metallocene wird beseitigt.

Gleichzeitig wird durch das bevorzugte Lösen des Metallocens in der Aluminoxanlösung und die bevorzugte Polymerisation im flüssigen Monomeren der Bedarf an (nicht polymerisierenden) Löse- bzw. Suspensionsmittel verringert.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Es bedeuten

VZ = Viskositätszahl in cm<sup>3</sup>/g,

M<sub>w</sub> = Molmassengewichtsmittel,

40 M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = Molmassenverteilung, ermittelt durch Gelpermeationschromatographie,

SD = Schüttdichte in g/dm<sup>3</sup> und

II = Isotaktischer Index, bestimmt durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

M<sub>iso</sub> = Länge der isotaktischen Sequenzen bestimmt durch <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie.

45

### Beispiel 1

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen gefüllt. Dann wurden 50 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminolösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylaluminoxans ist n = 20) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 9 mg (0,02 mmol) Bisindenylidimethylsilyl-zirkondichlorid in 25 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminolösung (20 mmol Al) gelöst und durch 15-minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die orangefarbene Lösung wurde dann in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und dann durch entsprechende Kühlung 1 h bei dieser Temperatur gehalten.

Es wurden 2,0 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 100 kgPP/mmol Zr<sub>oh</sub>.

VZ = 45 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 35000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,1, SD = 520 g/dm<sup>3</sup>, II = 96,5 %.

Cl- und Zr-Gehalte im Polymeren lagen unter 1 ppm.

## Korngrößenverteilung im Polymeren

| Siebboden<br>[µm] | Anteil<br>in % | Summe<br>in % |
|-------------------|----------------|---------------|
| <100              | 1,9            | 1,9           |
| 100-200           | 11,8           | 13,7          |
| 200-300           | 29,7           | 43,4          |
| 300-400           | 17,0           | 60,4          |
| 400-500           | 17,2           | 77,6          |
| 500-630           | 18,3           | 95,9          |
| 630-800           | 3,3            | 99,2          |
| >800              | 0,8            | 100,0         |

$$d_{50} = 340 \text{ } \mu\text{m}, s = \ln \frac{d_{50}}{d_{16}} = 0,48$$

26

**Beispiel 2**

Es wurde analog zu Beispiel 1 verfahren, jedoch statt 9 mg Bisindenylidmethyilsilylzirkondichlorid wurden nur 4,5 mg (0,01 mmol) eingesetzt und die Polymerisationszeit betrug 2 h.

Es wurden 1,95 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 97,5 kg PP/mmol Zreh.

VZ = 48 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 39000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2, SD = 500 g/dm<sup>3</sup>, II = 97 %. Cl- und Zr-Gehalte im Polymeren lagen unter 0,5 ppm. In der zweiten Polymerisationsstunde war folglich kein Abfall der Polymerisationsaktivität eingetreten.

40

45

50

55

## Korngrößenverteilung im Polymeren

|    | Siebboden<br>[µm] | Anteil<br>in % | Summe<br>in % |
|----|-------------------|----------------|---------------|
| 5  | <100              | 2,0            | 2,0           |
| 10 | 100-200           | 3,1            | 5,1           |
| 15 | 200-300           | 5,4            | 10,5          |
| 20 | 300-400           | 6,1            | 16,6          |
| 25 | 400-500           | 7,9            | 24,5          |
| 30 | 500-630           | 14,0           | 38,5          |
| 35 | 630-800           | 13,9           | 52,4          |
| 40 | 800-1000          | 17,6           | 70,0          |
| 45 | 1000-1250         | 21,5           | 91,5          |
| 50 | 1250-2000         | 8,3            | 99,8          |
| 55 | >2000             | 0,2            | 100,0         |

25  $d_{50} = 760 \text{ } \mu\text{m}, s = \ln \frac{d_{50}}{d_{16}} = 0,67$

## Beispiel 3

Es wurde analog zu Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden 20 mg (0,045 mmol) Bisindenylidimethylsilylzirkondichlorid eingesetzt und die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C.

35 Es wurden 1,0 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 22,2 kg PP/mmol Zreh.

VZ = 60 cm³/g, M<sub>w</sub> = 55000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,0, SD = 300 g/dm³, II = 97,3 %, 4,1 ppm Cl und 4 ppm Zr im Polymeren.

## Beispiel 4

Verfahren wurde analog zu Beispiel 1, jedoch wurden 20 mg (0,045 mmol) Bisindenylidimethylsilylzirkondichlorid eingesetzt, die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C und die Polymerisationszeit 2 h.

45 Es wurden 1,91 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocene betrug 21,2 kg PP/mmol Zreh. VZ = 62 cm³/g, M<sub>w</sub> = 57000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2, SD = 310 g/dm³, II = 97,0 %, 2,5 ppm Cl und 2 ppm Zr im Polymeren. In der zweiten Polymerisationsstunde ist folglich kein Abfall der Polymerisationsaktivität eingetreten.

## Beispiel 5

Ein trockener 16-dm³-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 100 cm³ toluolische Methylalumininoxanlösung (entsprechend 80 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 20) zugegeben und bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 7,5 mg (0,017 mmol) Bisindenylidimethylsilylzirkondichlorid in 50 cm³ toluolischer Methylalumininoxanlösung (40 mmol Al-Gehalt) gelöst und durch 15-minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die orangefarbene Lösung wurde dann in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und dann

durch entsprechende Kühlung 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Erhalten wurden 2,94 kg Polypropylen. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 172,9 kg PP/mmol Zr<sub>2</sub>H. VZ = 47 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 40000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1,9, SD = 530 g/dm<sup>3</sup>, II = 97,1 %. Cl- und Zr-Gehalte im Polymeren lagen unter 0,5 ppm.

5

#### Korngrößenverteilung im Polymeren:

10

| Siebboden<br>[μm] | Anteil<br>in % | Summe<br>in % |
|-------------------|----------------|---------------|
| <100              | 2,5            | 2,5           |
| 100-200           | 4,6            | 7,1           |
| 200-300           | 7,4            | 14,5          |
| 300-400           | 35,9           | 50,4          |
| 400-500           | 40,0           | 90,4          |
| 500-630           | 7,8            | 98,2          |

20

25

| Siebboden<br>[μm] | Anteil<br>in % | Summe<br>in % |
|-------------------|----------------|---------------|
| 630-800           | 1,1            | 99,3          |
| 800-1000          | 0,6            | 99,9          |
| >1000             | 0,1            | 100,0         |

30

$$d_{50} = 390 \text{ } \mu\text{m}, s = \ln \frac{d_{50}}{d_{16}} = 0,23.$$

35

#### Vergleichsbeispiel A

40

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 150 cm<sup>3</sup> toluolische Methylalumininoxanlösung (entsprechend 120 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 20) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Dazu wurden 7,5 mg (0,017 mmol) Bisindenylidimethylsilylzirkondichlorid, gelöst in 50 cm<sup>3</sup> über Na/K-Legierung getrocknetem, destillierten und mit Argon gesättigten Toluol, zugegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und durch weitere Wärmezufuhr 10 h bei dieser Temperatur gehalten. Es wurden 0,21 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 1,24 kgPP/mmol Zr<sub>2</sub>H. VZ = 40 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 26400, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1,9, SD = 80 g/dm<sup>3</sup>, II = 90,1 %. 100 % des Polymeren wies eine Korngröße von <50 μm auf.

50

#### Vergleichsbeispiel B

55

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 7,5 mg (0,017 mmol) Bisindenylidimethylsilylzirkondichlorid, das in 50 cm<sup>3</sup> über Na/K-Legierung getrocknetem, destillierten und mit Argon gesättigten Toluol gelöst und mit 150 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung (entsprechend 120 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 20) versetzt wurde, gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und durch

weitere Wärmezufuhr 10 h bei dieser Temperatur gehalten.  
 1,06 kg Polypropylen wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 6,2 kgPP/mmol Zr<sub>oh</sub>.  
 $VZ = 43 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $M_w = 32700$ ,  $M_w/M_n = 2,2$ ,  $SD = 100 \text{ g}/\text{dm}^3$ ,  $II = 95,6 \%$ .  
 100 % des Polymeren wies eine Korngröße von <50 µm auf.

5

### Vergleichsbeispiel C

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt.  
 10 Dann wurden 100 cm<sup>3</sup> toluolische Methylalumininoxanlösung (entsprechend 80 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad  $n = 20$ ) zugegeben und bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Parallel dazu werden 7,5 mg (0,017 mmol) Bisindenylidimethylsilylzirkondichlorid in 50 cm<sup>3</sup> Toluol gelöst (0,34 mmol/dm<sup>3</sup>). Das Toluol wurde zuvor über Na/K-Legierung getrocknet, destilliert und mit Argon gesättigt. Zu dieser Lösung gab man 50 cm<sup>3</sup> toluolische Methylalumininoxanlösung (40 mmol Al) und ließ 15 Minuten zur Voraktivierung stehen. Die 15 Lösung wurde dann in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und dann 1 h bei dieser Temperatur gehalten.  
 Erhalten wurden 0,61 kg Polypropylen. Die Aktivität des Metallocens betrug 35,9 kgPP/mmol Zr<sub>oh</sub>.  
 $VZ = 43 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $M_w = 32800$ ,  $M_w/M_n = 2,0$ ,  $SD = 305 \text{ g}/\text{dm}^3$ ,  $II = 92,1 \%$ .

20

| Korngrößenverteilung:        |                |               |
|------------------------------|----------------|---------------|
| Siebboden<br>[µm]            | Anteil in<br>% | Summe in<br>% |
| <100                         | 33,6           | 33,6          |
| 100-200                      | 65,4           | 99,0          |
| >200                         | 1,0            | 100,0         |
| $d_{50} = 115 \mu\text{m}$ . |                |               |

30

### Beispiel 6

Verfahren wurde analog zu Beispiel 5, jedoch wurden 20 mg (0,045 mmol) Bisindenylidimethylsilylzirkondichlorid eingesetzt. Die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C.  
 Es wurden 1,82 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 40,4 kg PP/mmol Zr<sub>oh</sub>.  
 $VZ = 58 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $M_w = 53000$ ,  $M_w/M_n = 2,0$ ,  $SD = 320 \text{ g}/\text{dm}^3$ ,  $II = 98 \%$ , 2,1 ppm Cl- und 3 ppm Zr im Polymeren.

40

### Beispiel 7

Es wurde analog zu Beispiel 5 verfahren, jedoch wurden 20 mg (0,045 mmol) Bisindenylidimethylsilylzirkondichlorid eingesetzt und die Polymerisationstemperatur betrug 35 °C.  
 45 Es wurden 0,95 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 21,1 kg PP/mmol Zr<sub>oh</sub>.  
 $VZ = 74 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $M_w = 72000$ ,  $M_w/M_n = 2,2$ ,  $SD = 160 \text{ g}/\text{dm}^3$ ,  $II = 98,3 \%$ , 4,4 ppm Cl und 5 ppm Zr im Polymeren.

50

### Beispiel 8

Es wurde analog zu Beispiel 5 verfahren, jedoch wurden 40 mg (0,09 mmol) Bisindenylidimethylsilylzirkondichlorid eingesetzt und die Polymerisationstemperatur betrug 20 °C.  
 55 1,05 kg Polypropylen wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 11,7 kg PP/mmol Zr<sub>oh</sub>.  
 $VZ = 90 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $M_w = 92000$ ,  $M_w/M_n = 2,0$ ,  $SD = 150 \text{ g}/\text{dm}^3$ ,  $II = 98,5 \%$ , 5,8 ppm Cl und 7 ppm Zr im Polymeren.

**Vergleichsbeispiel D**

Es wurde analog zu Vergleichsbeispiel C verfahren, jedoch wurden 40 mg (0,09 mmol) Bisindenylidmethysilylzirkondichlorid eingesetzt und die Polymerisationstemperatur betrug 20 °C.

- 5 Es wurden 0,16 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 1,78 kg PP/mmol Zr<sub>oh.</sub>  
VZ = 91 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 91500, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,0, SD = 85 g/dm<sup>3</sup>, II = 98 %. 100 % des Polymeren wiesen eine Korngröße von <50 µm auf.

**10 Beispiel 9**

Es wurde analog zu Beispiel 5 verfahren, jedoch wurden 100 mg (0,223 mmol) Bisindenylidmethysilylzirkondichlorid eingesetzt. Die Polymerisationstemperatur betrug 0 °C.

- 15 Es wurden 1,47 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 6,6 kg PP/mmol Zr<sub>oh.</sub>  
VZ = 114 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 115000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1,9, SD = 140 g/dm<sup>3</sup>, II = 99,3 %, 12 ppm Cl und 11 ppm Zr im Polymeren.

**Beispiel 10**

- 20 Verfahren wurde analog zu Beispiel 5, jedoch wurden 25 mg (0,056 mmol) Bisindenylidmethysilylzirkondichlorid eingesetzt, die Polymerisationstemperatur betrug 0 °C und die Polymerisationszeit 5 h.  
Erhalten wurden 1,62 kg Polypropylen. Die Aktivität des Metallocens betrug 5,8 kg PP/mmol Zr<sub>oh.</sub>  
VZ = 110 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 112000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,0, SD = 145 g/dm<sup>3</sup>, II = 99,5 %, 2,6 ppm Cl und 4 ppm Zr im Polymeren.

**Beispiel 11**

- 30 7,5 mg (0,017 mmol) Bisindenylidmethysilylzirkondichlorid wurden in 50 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminoxanlösung (40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 20) gelöst und unter Lichtausschluß 100 h stehengelassen (Katalysatorkomponente (a)). Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 100 ml toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 80 mmol Al) zugegeben und bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Die orangefarbene Lösung der Katalysatorkomponente (a) wurde dann in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und dann durch entsprechende Kühlung 1 h bei dieser Temperatur gehalten. 2,79 kg Polypropylen wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 164,1 kg PP/mmol Zr<sub>oh.</sub>  
VZ = 50 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 42000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,0, SD = 520 g/dm<sup>3</sup>, II = 97,5 %, Cl- und Zr-Gehalte im Polymeren lagen unter 0,5 ppm.

**Vergleichsbeispiel E**

- 45 7,5 mg (0,017 mmol) Bisindenylidmethysilylzirkondichlorid wurden in 50 cm<sup>3</sup> über Na/K-Legierung getrocknetem, destillierten und mit Argon gesättigtem Toluol gelöst und 100 h bei Tageslicht stehengelassen. Dann wurden 50 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 80 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 20) zugegeben. Die Mischung ließ man 15 Min. zur Voraktivierung stehen (Katalysatorkomponente (a)). Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Kessel mit Stickstoff gespült und mit 50 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 100 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 80 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 20) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Daraufhin wurde die Lösung der Katalysatorkomponente (a) in den Kessel gegeben. Der Kesselinhalt wurde auf 70 °C gebracht und 1 h bei dieser Temperatur gehalten.  
Es wurden 0,13 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 7,6 kg PP/mmol Zr<sub>oh.</sub>
- 55 VZ = 45 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 34600, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,0, SD = 120 g/dm<sup>3</sup>, II = 95,1 %.  
100 % des Polymeren wiesen eine Korngröße von <50 µm auf.

**Beispiel 12**

Es wurde analog zu Beispiel 11 verfahren, die toluolische Methylaluminoxan/Metallocenlösung wurde jedoch 100 h dem Tageslicht ausgesetzt.

- 5 Erhalten wurden 2,85 kg Polypropylen. Die Aktivität des Metallocens betrug 167,6 kg PP/mmol Zröh.  
 $VZ = 48 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $M_w = 39000$ ,  $M_w/M_n = 2,1$ ,  $SD = 525 \text{ g}/\text{dm}^3$ ,  $II = 97,4 \%$ .

**Vergleichsbeispiel F**

- 10 7,5 mg (0,017 mmol) Bisindenylidimethylsilylzirkondichlorid wurden in 50 cm<sup>3</sup> über Na/K-Legierung getrocknetem, destillierten und mit Argon gesättigten Toluol gelöst und 1 h bei Tageslicht stehengelassen. Dann wurden 50 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 80 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad  $n = 20$ ) zugegeben. Die Mischung ließ man 15 Min. zur Voraktivierung stehen. Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Kessel mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 100 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 80 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad  $n = 20$ ) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Die Lösung der Katalysatorkomponente (a) wurde sodann in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und dann 1 h bei dieser Temperatur gehalten.
- 15 20 Es wurden 0,41 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 24,1 kg PP/mmol Zröh.  
 $VZ = 41 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $M_w = 31000$ ,  $M_w/M_n = 2,0$ ,  $SD = 210 \text{ g}/\text{dm}^3$ ,  $II = 94,5 \%$ .  
 100 % des Polymeren wiesen eine Korngröße von <100 µm auf.

**Vergleichsbeispiel G**

- Es wurde wie in Vergleichsbeispiel F verfahren, die toluolische Lösung des Metallocens wurde jedoch vor Zugabe des Methylaluminoxans 100 h bei Tageslicht stehengelassen.
- Aus der Polymerisation wurde kein Polypropylen erhalten, das Katalysatorsystem war somit völlig 30 inaktiv!

**Beispiel 13**

- 35 Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 100 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 80 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad  $n = 20$ ) zugegeben und das Gemisch bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 6 mg (0,014 mmol) Ethylenbisindenylzirkondichlorid in 50 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminoxanlösung (40 mmol Al) gelöst und durch 15-minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die gelbe Lösung wurde sodann in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und durch entsprechende Kühlung 1 h bei dieser Temperatur gehalten.
- 40 Erhalten wurden 3,05 kg Polypropylen. Die Aktivität des Metallocens betrug 217,9 kg PP/mmol Zröh.  
 $VZ = 32 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $M_w = 20500$ ,  $M_w/M_n = 2,0$ ,  $SD = 540 \text{ g}/\text{dm}^3$ ,  $II = 96,4 \%$ .

45

50

55

## Korngrößenverteilung im Polymer:

| Siebboden<br>[μm] | Anteil<br>in % | Summe<br>in % |
|-------------------|----------------|---------------|
| <100              | 2,5            | 2,5           |
| 100-200           | 3,5            | 6,0           |
| 200-300           | 7,1            | 13,1          |
| 300-400           | 16,1           | 29,2          |
| 400-500           | 27,3           | 56,5          |
| 500-630           | 34,0           | 90,5          |
| 630-800           | 8,8            | 99,3          |
| >800              | 0,7            | 100,0         |

$d_{50} = 475 \text{ } \mu\text{m}, s = \ln \frac{d_{50}}{d_{16}} = 0,38$

25

## Beispiel 14

Es wurde analog zu Beispiel 13 verfahren, jedoch wurden 10 mg (0,024 mmol) Ethylenbisindenylzirkondichlorid eingesetzt. Die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C.  
 Erhalten wurden 2,83 kg Polypropylen. Die Aktivität des Metallocens betrug 117,9 kg PP/mmol ZrOH.  
 VZ = 45 cm³/g, M<sub>w</sub> = 37400, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1,9, SD = 410 g/dm³, II = 97,0 %, Cl und Zr-Gehalte im Polymeren lagen unter 1 ppm.

35

## Korngrößenverteilung

| Siebboden<br>[μm] | Anteil<br>in % | Summe<br>in % |
|-------------------|----------------|---------------|
| <100              | 3,7            | 3,7           |
| 100-200           | 21,4           | 25,1          |
| 200-300           | 54,3           | 79,4          |
| 300-400           | 18,4           | 97,8          |
| >400              | 2,2            | 100           |

$d_{50} = 250 \text{ } \mu\text{m}, s = \ln \frac{d_{50}}{d_{16}} = 0,45.$

55

**Beispiel 26**

- Es wurde analog zu Beispiel 13 verfahren, jedoch wurden 15 mg (0,036 mmol) Ethylenbisindenylzirkondichlorid eingesetzt und die Polymerisationstemperatur betrug 35 °C.
- 5 Erhalten wurden 1,81 kg Polypropylen. Die Aktivität des Metallocens betrug 50,3 kg PP/mmol Zr<sub>oh.</sub>  
VZ = 54 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 46500, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2, SD = 330 g/dm<sup>3</sup>, II = 97,0 %, 1,8 ppm Cl und 2 ppm Zr im Polymeren.

**10 Beispiel 16**

- Es wurde analog zu Beispiel 13 verfahren, jedoch wurden 20 mg (0,045 mmol) Ethylenbisindenylzirkondichlorid eingesetzt. Die Polymerisationstemperatur betrug 20 °C.
- Es wurden 1,05 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 23,3 kg PP/mmol Zr<sub>oh.</sub>
- 15 VZ = 68 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 62400, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,0, SD = 260 g/dm<sup>3</sup>, II = 97,0 %, 3,6 ppm Cl und 4 ppm Zr im Polymeren.

**Beispiel 17**

- 20 Verfahren wurde analog zu Beispiel 13, jedoch wurden 40 mg (0,096 mmol) Ethylenbisindenylzirkondichlorid eingesetzt. Die Polymerisationstemperatur betrug 0 °C.
- Erhalten wurden 1,14 kg Polypropylen. Die Aktivität des Metallocens betrug 11,9 kg PP/mmol Zr<sub>oh.</sub>
- VZ = 76 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 74000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,1, SD = 200 g/dm<sup>3</sup>, II = 98,1 %, 6,3 ppm Cl und 7 ppm Zr im Polymeren.

**Beispiel 18**

- 30 Es wurde analog zu Beispiel 13 verfahren, jedoch wurden 15 mg (0,036 mmol) Ethylenbisindenylzirkondichlorid eingesetzt und die Polymerisationstemperatur betrug 0 °C und die Polymerisation dauerte 5 h.
- Es wurden 1,96 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 10,9 kg PP/mmol Zr<sub>oh.</sub>
- VZ = 81 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 80200, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,0, SD = 210 g/dm<sup>3</sup>, II = 97,6 %, 1,5 ppm Cl und 2 ppm Zr im Polymeren.

35

**Beispiel 19**

- Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen gefüllt.
- 40 Dann wurden 100 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 80 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 20) zugegeben und das Gemisch bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 331 mg (1,0 mmol) Tetramethylethylenbiscyclopentadienyltitandichlorid in 50 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminoxanlösung (40 mmol) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die Lösung wurde sodann in den Kessel gegeben.
- 45 Das Polymerisationssystem wurde durch entsprechende Kühlung 10 h bei 4 °C gehalten. Erhalten wurden 0,17 kg Polypropylen. Die Aktivität des Metallocens betrug 17 kg PP/mol T x h.  
M<sub>w</sub> = 119500, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,4, II = 71 %,  
Länge der isotaktischen Sequenzen n<sub>iso</sub> = 4,6.

50

**Beispiel 20**

- Es wurde analog zu Beispiel 19 verfahren, jedoch wurden 160 mg (0,281 mmol) Bis-(*–*)-neomenthylcyclopentadienylzirkondichlorid eingesetzt, die Polymerisationstemperatur betrug 6 °C und die Polymerisationszeit betrug 8 h. Erhalten wurden 1,50 kg Polypropylen. Die Aktivität des Metallocens betrug 0,67 kg PP/mmol Zr x h.
- M<sub>w</sub> = 25800, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,7, II = 71 %,  
Länge der isotaktischen Sequenzen n<sub>iso</sub> = 3,5.

**Beispiel 21**

Es wurde analog zu Beispiel 19 verfahren, jedoch wurden 215 mg (0,379 mmol) Bis-(+)-neomenthylcyclopentadienylzirkondichlorid eingesetzt, die Polymerisationstemperatur betrug 4 °C und die Polymerisationszeit betrug 8 h. Erhalten wurden 1,67 kg Polypropylen. Die Aktivität des Metallocens betrug 0,55 kg PP/mmol Zr x h.  
 $M_w = 47800$ ,  $M_w/M_n = 2,3$ , II = 74 %,  
Länge der isotaktischen Sequenzen  $n_{iso} = 4,2$ .

**10 Beispiel 22**

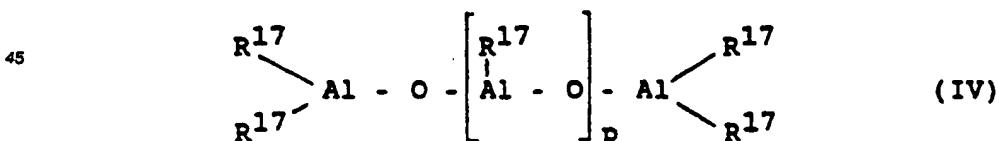
Es wurde analog zu Beispiel 19 verfahren, jedoch wurden 200 mg (0,352 mmol) Bisneoisomenthylcyclopentadienylzirkondichlorid eingesetzt, die Polymerisationstemperatur betrug 4 °C und die Polymerisationszeit betrug 6 h. Erhalten wurden 1,45 kg Polypropylen. die Aktivität des Metalloces betrug 0,69 kg PP/mmol Zr x h.  
 $M_w = 24400$ ,  $M_w/M_n = 2,8$ , II = 70 %,  
Länge der isotaktischen Sequenzen  $n_{iso} = 3,8$ .

**20 Vergleichsbeispiel H**

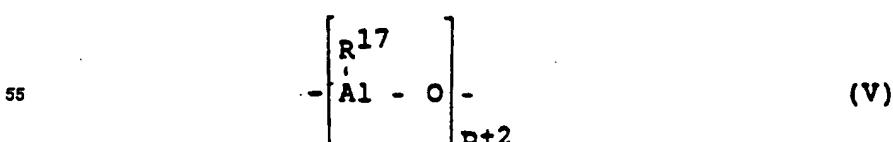
Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen sowie mit 150 ml toluolischer Methylaluminodoxanlösung (entsprechend 120 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 20) befüllt. Dazu wurden 200 mg (0,352 mmol) Bisneoisomenthylcyclopentadienylzirkondichlorid gelöst in 50 cm<sup>3</sup> Toluol gegeben. Das Polymerisationssystem wurde 6 h bei 4 °C gehalten. Es wurden 0,12 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 0,06 kg PP/mmol Zr x h.  
 $M_w = 14400$ ,  $M_w/M_n = 2,7$ , II = 71 %,  
Länge der isotaktischen Sequenzen  $n_{iso} = 3,5$ .

**30 Ansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines 1-Olefinpolymers durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel R-CH=CH<sub>2</sub>, worin R eine Alkygruppe mit 1 bis 28 C-Atomen ist, oder Copolymerisation dieser Olefine mit Ethylen bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 60 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallverbindung und einem Aluminodoxan als Aktivator besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, dessen Übergangsmetallkomponente vor der Polymerisation mit

**einem Aluminodoxan der Formel IV**

50 für den linearen Typ und/oder der Formel V



für den cyclischen Typ ist, wobei in den Formeln IV und V R<sup>17</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe bedeutet und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, bei einer Temperatur von -78 bis 100 °C 5 Minuten bis 60 Stunden voraktiviert wurde, und wobei der Aktivator ebenfalls ein Alumininoxan der Formeln IV oder V ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung eines hochisotaktischen 1-Olefinpolymers ein stereorigides chirales Metallocen verwendet wird.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Herstellung eines Stereoblockpolymers ein Metallocen verwendet wird, welches in der Ligandsphäre mindestens einen chiralen Rest enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 2409

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |   |                  |   |                |                             |        |          |            |               |
|--|---|------------------|---|----------------|-----------------------------|--------|----------|------------|---------------|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betreff Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL4) |                |                             |        |          |            |               |
| A  | EP-A-0 206 794 (EXXON)<br>* Ansprüche 1-11; Seite 17, Beispiel 1<br>*               | 1                | C 08 F 10/00<br>C 08 F 4/60             |                |                             |        |          |            |               |
| A  | EP-A-0 226 463 (EXXON)<br>* Ansprüche *<br>---                                      | 1                |   |                |                             |        |          |            |               |
| A  | EP-A-0 127 530 (ATOCHEM)<br>* Ansprüche *<br>---                                    | 1                |   |                |                             |        |          |            |               |
| A  | FR-A-2 539 133 (COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE)<br>* Ansprüche *<br>-----         | 1                |   |                |                             |        |          |            |               |
| RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. CL4)   |   |                  |   |                |                             |        |          |            |               |
| C 08 F   |   |                  |   |                |                             |        |          |            |               |
| <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchensort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>21-09-1988</td> <td>DE ROECK R.G.</td> </tr> </table>   |   |                  |   | Recherchensort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | DEN HAAG | 21-09-1988 | DE ROECK R.G. |
| Recherchensort   | Abschlußdatum der Recherche   | Prüfer           |   |                |                             |        |          |            |               |
| DEN HAAG   | 21-09-1988  | DE ROECK R.G.    |   |                |                             |        |          |            |               |
| <p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>     Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>     A : technologischer Hintergrund<br/>     O : nichtschriftliche Offenbarung<br/>     P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br/>     E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>     D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>     L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br/>     &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> |   |                  |   |                |                             |        |          |            |               |